

Список литературы

1. Технология целлюлозно-бумажного производства. В 3 т. Т.І. Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 2. Производство полуфабрикатов. – СПб.: Политехника, 2003. – 633 с.
2. Иванов С.Н. Технология бумаги: учебное пособие / С.Н. Иванов. – 3-е изд. – М.: Шк. бумаги, 2006. – 695 с.
3. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. В 3. Т.Ш. Н.Н.Непенин, Ю.Н.Непенин. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы получения целлюлозы: Учебное пособие для вузов – 2-е изд., перераб. – М.: Экология, 1994. – 592 с.
4. Лузина Л.И. О растворении смолистых веществ при целлюлозной варке древесины березы / Лузина Л.И., Иванова И.С., Гунин Ю.А. // Проблемы производства волокнистых полуфабрикатов. – М., 1981. – С. 25-28.
5. Лысогорская Н.П. К вопросу о "вредной смоле" / Н.П. Лысогорская, Е.Ю. Демьянцева, И.Ю. Халопенен // Целлюлоза. Бумага. Картон, 2001. – № 3-4. – С. 14-15.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ГИДРОЛИЗНЫМ ЛИГНИНОМ

Шкуро Алексей Евгеньевич,
канд. техн. наук, ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет», г. Екатеринбург, E-mail: zj@weburg.me

Кривоногов Павел Сергеевич,
аспирант, ФГБОУ ВО «Уральский государственный
лесотехнический университет», г. Екатеринбург, E-mail: kps82@gmail.com

Ключевые слова: гидролизный лигнин, древесно-полимерный композит, экструзия, ДПКм.

Аннотация. Были получены образцы древесно-полимерных полимерных композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей и гидролизным лигнином. Определены физико-механические свойства полученных композитов. Установлены закономерности влияния состава композитов на их свойства.

WOOD-POLYMER COMPOSITES WITH THE HYDROLYSIS LIGNIN

Shkuro Aleksey Evgenievich,
Ph.D. of Engineering Sciences, Ural State Forest Engineering University,
Yekaterinburg, E-mail: zj@weburg.me

Krivanogov Pavel Sergeevich,
graduate student, Ural State Forest Engineering University,
Yekaterinburg, E-mail: kps82@gmail.com

Key words: hydrolytic lignin, wood-polymer composite, extrusion, WPC.

Abstract. Samples of wood-polymer polymer composites with a polyethylene polymer matrix and hydrolytic lignin were obtained. The physico-mechanical properties of the composites obtained were determined. The regularities of the effect of composites composition on their properties were established.

Ежегодно в мире получают около 70 млн. тонн технических лигнинов. В настоящее время это сырье организационно, экономически и технически не слишком и не всегда дос-

тупно. По данным International Lgnin Institute в мире используется на промышленные, сельскохозяйственные и др. цели не более 2 % технических лигнинов [1]. Разложение лигнина на более простые химические соединения (фенол, бензол и т.п.) при сравнимом качестве получаемых продуктов обходится дороже их синтеза из нефти или газа. Остальное сжигается в энергетических установках или захоранивается в могильниках.

Трудность промышленной переработки лигнина обусловлена сложностью его природы, многовариантностью структурных звеньев и связей между ними, а также нестойкостью этого полимера, меняющего свойства в результате химического или термического воздействия. В отходах предприятий содержится не природный протолигнин, а в измененные лигниносодержащие вещества или смеси таких веществ. Они обладают большой химической и биологической активностью [2].

Сфера применения лигносодержащих веществ зависит от способа, в результате которого они были получены. Гидролизный лигнин – аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25...1,45 г/см³ светло-кремового или темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Молекулярная масса 5000...10000. Размеры частиц лигнина от нескольких миллиметров до микронов (и меньше). Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40...88 %, трудногидролизуемых полисахаридов 13...45 %, смолистых веществ лигногуминового комплекса 5...19 %, зольных элементов 0,5...10 %. Состав золы лигнина: Al₂O₃ – 1%; SiO₂ – 93,4 %; P₂O₅ – 1,5 %; CaO – 1,5 %; Na₂O – 0,3 %; K₂O – 0,3 %; MgO – 0,3 %; TiO₂ – 0,1 %. Лигнин нетоксичен, обладает хорошей сорбционной способностью [1,2].

Одним из наиболее перспективных методов утилизации неиспользуемого лигнина и лигносодержащих соединений является их использование в качестве сырья для производства полимерных композиционных материалов. В области полимерных композитов лигнин может применяться как наполнитель, так и агент, улучшающий совместимость матрицы и наполнителя [3-6].

Целью настоящей работы являлась оценка возможности применения гидролизного лигнина в качестве наполнителя для древесно-полимерных композитов с термопластичной полимерной матрицей (ДПКт). В задачи исследования входило получение серии образцов ДПКт с различным содержанием гидролизного лигнина, определение их физико-механических свойств и установления закономерностей между составом композита и показателями этих свойств в форме уравнений регрессии.

В качестве полимерной матрицы ДПКт использовали полиэтилен низкого давления марки 273-83 (ОАО «Казаньоргсинтез»). В качестве смазывающих агентов применяется стеариновая кислота техническая марки Т-32 (ГОСТ 6484-96) и полиэтиленовый воск (ООО «РусхимНефть»). В качестве компатибилизатора в работе применялся метален F-1018. Использованный в качестве наполнителя гидролизный лигнин был предоставлен Тавдинским гидролизным заводом (г. Тавда). Полученный лигнин был предварительно измельчен в лабораторной мельнице. Его фракционный состав после измельчения представлен в табл. 1.

Таблица 1

Фракционный состав измельченного гидролизного лигнина

Диаметр ячейки, мм	Остаток на сите, %
0,250	38,2
0,280	59,4
0,125	2,4

Для исследования свойств ДПКт, полученных на основе ПЭНД и гидролизного лигнина и оценки влияния одновременно изменяемых технологических факторов, был проведен двухфакторный эксперимент по методу Бокса-Уилсона [7].

Область изменения входных факторов представлена в табл. 2. Матрица эксперимента с кодированными значениями факторов по плану Бокса-Уилсона представлена в табл. 3.

Таблица 2

Области изменения входных факторов

Название параметра	Z_i	Значение параметра	
		min (-1)	max (+1)
Массовая доля гидролизного лигнина, %	Z_1	20	40
Содержание компатибилизатора, %	Z_2	0	2,0

За выходные параметры были взяты следующие свойства ДПКт:

- y_1 – предел прочности при изгибе, МПа;
- y_2 – твёрдость по Бринеллю, МПа;
- y_3 – контактный модуль упругости, МПа;
- y_4 – число упругости, %;
- y_5 – предел прочности при растяжении, МПа;
- y_6 – ударная вязкость, кДж/м²;
- y_7 – ударная вязкость с надрезом, кДж/м²;
- y_8 – водопоглощение за 24 ч, % масс.;
- y_9 – водопоглощение за 30 суток, % масс.

Таблица 3

Матрица эксперимента с натуральными значениями факторов по плану Бокса-Уилсона

№	Кодированные значения факторов		Натуральные значения факторов	
	X_1	X_2	Z_1 , %	Z_2 , %
1	1	1	35	1,5
2	1	-1	35	1,5
3	-1	1	25	0,5
4	-1	-1	25	0,5
5	0	1,47	30	2
6	0	-1,47	30	1
7	1,47	0	40	0
8	-1,47	0	20	1
9	0	0	30	1

По данному плану были получены образцы древесно-полимерных композитов. Их состав и условные обозначения представлены в табл. 4.

Таблица 4

Состав полученных композитов

Условное обозначение композита	Гидролизный лигнин, г	Компатибилизатор, г	Стеариновая кислота, г	ПЭ-воск, г	ПЭНД, г
Л-1	70,0	3	1,5	1,5	124,0
Л-2	70,0	3	1,5	1,5	124,0
Л-3	50,0	1	1,5	1,5	146,0
Л-4	50,0	1	1,5	1,5	146,0

Л-5	60,0	4	1,5	1,5	133,0
Л-6	60,0	2	1,5	1,5	135,0
Л-7	80,0	0	1,5	1,5	117,0
Л-8	40,0	2	1,5	1,5	155,0
Л-9	60,0	2	1,5	1,5	135,0

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных композитов приведены в табл. 5.

Наибольшей прочностью при изгибе обладают композиты Л-3 и Л-8, максимальной твердостью по Бринеллю имеет композит Л-6. Наибольшим контактным модулем упругости и числом упругости обладает композит Л-9. Максимальным пределом прочности при растяжении и ударной вязкостью с надрезом выделился композит Л-8.

Наибольшее значение ударной вязкости 9,3 кДж/м² и минимальное водопоглощение за 24 часа и 30 суток имеет композит Л-3.

Таблица 5

Физико-механические свойства ДПКт

Свойства	Композит								
	Л-1	Л-2	Л-3	Л-4	Л-5	Л-6	Л-7	Л-8	Л-9
Прочность при изгибе, МПа	30,0	28,8	40,0	37,9	39,0	33,6	29,3	40,0	37,7
Твёрдость по Бринеллю, МПа	49,5	54,5	57,0	58,5	20,9	63,8	53,2	52,0	71,8
Контактный модуль упругости, МПа	600	672	707	728	703	803	653	636	912
Предел прочности при растяжении, МПа	11,1	11,9	17,0	15,8	14,5	13,0	11,5	17,5	14,3
Число упругости, %	59,0	61,3	64,2	68,4	32,4	69,6	63,1	71,0	71,9
Ударная вязкость, кДж/м ²	5,5	5,9	9,3	7,3	7,8	6,9	4,8	8,5	8,4
Ударная вязкость с надрезом, кДж/м ²	5,4	6,5	7,4	6,7	7,0	8,2	5,7	8,3	7,1
Водопоглощение за 24 ч, % масс.	0,4	0,4	0,1	0,5	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
Водопоглощение за 30 суток, % масс.	1,6	2,83	0,7	0,9	0,9	0,8	1,5	1,8	1,5

Диаграмма процесса водопоглощения образцов ДПКт приведена на рис. 1.

Представленные зависимости водопоглощения свидетельствуют о том, что эталонный композит на основе ДМ и ПЭНД поглощает 1,5 % за 30 суток, только 3 композита содержащие лигнин (Л1, Л2 и Л9) демонстрируют водопоглощение большее чем у эталона. Можно сделать вывод о том, что гидролизный лигнин в целом повышает водостойкость ДПКт.

Для получения экспериментально-статистических моделей свойств ДПКт средствами программы Microsoft Excel был проведен регрессионный анализ полученных результатов эксперимента с вероятностной оценкой адекватности полученных моделей.

Экспериментально-статистические модели объектов представлялись в виде полинома второй степени с линейными эффектами факторов:

$$y = b_0 + b_1 \cdot Z_1 + b_2 \cdot Z_2 + b_3 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + b_3 \cdot Z_2 \cdot Z_2 + b_4 \cdot Z_1 \cdot Z_2 ,$$

где b_0, b_1, b_2, b_3, b_4 – коэффициенты уравнения для входных факторов; Z_1, Z_2 – кодированные значения входных факторов.

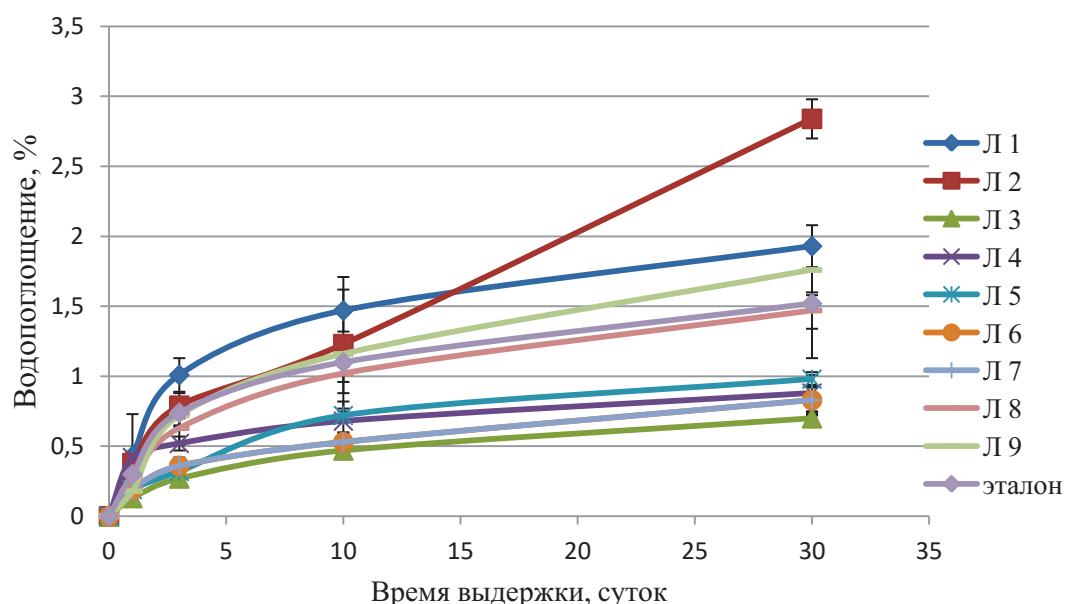


Рис.1. График зависимости водопоглощения от времени выдержки

По результатам регрессионного анализа были получены следующие уравнения регрессии, описывающие экспериментальные данные с вероятностью Р:

$$\begin{aligned}
 y_{\text{сн}} &= 8,6 + 2,5 \cdot Z_1 + 5,99 \cdot Z_2 - 0,05 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 3,5 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,44 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,937); \\
 y_{\text{нб}} &= -80,1 + 6,8 \cdot Z_1 + 81,7 \cdot Z_2 - 0,09 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 34,17 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,87 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,970); \\
 y_{\text{Е}} &= -2542,5 + 196 \cdot Z_1 + 1137,3 \cdot Z_2 - 2,9 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 143,1 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 28,7 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,877); \\
 y_{\text{У}} &= 59,2 - 1,33 \cdot Z_1 + 62,7 \cdot Z_2 + 0,036 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 28,9 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,48 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,987); \\
 y_{\text{д}} &= 25,4 - 0,2 \cdot Z_1 - 3,7 \cdot Z_2 - 0,003 \cdot Z_1 \cdot Z_1 + 1,6 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,005 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,957); \\
 y_{\text{а}} &= -3,9 + 0,9 \cdot Z_1 + 8 \cdot Z_2 - 0,02 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,13 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,823); \\
 y_{\text{ан}} &= -5,3 + 0,7 \cdot Z_1 + 10,2 \cdot Z_2 - 0,0099 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 1,2 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,24 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,814); \\
 y_{\text{ВП1}} &= 0,72 - 0,012 \cdot Z_1 - 0,87 \cdot Z_2 + 0,026 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,853); \\
 y_{\text{ВП30}} &= 7 - 0,52 \cdot Z_1 + 2,35 \cdot Z_2 + 0,0095 \cdot Z_1 \cdot Z_1 - 0,73 \cdot Z_2 \cdot Z_2 - 0,015 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \quad (P=0,812).
 \end{aligned}$$

В заключении отметим, были получены древесно-полимерные композиты с гидролизным лигнином. Содержание наполнителя изменялось от 20 до 40 масс. %, содержание компатибилизатора изменялось от 0 до 2,0 масс. %. Из полученных древесно-полимерных композитов были подготовлены стандартные образцы для испытаний и оценены их физико-механические свойства.

Установлен ряд закономерностей влияния содержания в композитах гидролизного лигнина и компатибилизатора на следующие показатели свойств ДПКт: твердость по Бринеллю, число и модуль упругости, ударная вязкость и ударная вязкость с надрезом по Динстат-Дис, водопоглощение образцов ДПКт, прочность при изгибе, прочность при разрыве и относительное удлинение.

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что композиты с гидролизным лигнином в качестве наполнителя, по своим эксплуатационным свойствам соответствуют уровню композитов с полиэтиленовой полимерной матрицей, наполненных древесной мукой. Низкое водопоглощение и высокая ударная вязкость композитов полученных по разработанной рецептуре является важнейшим конкурентным преимуществом данного материала.

Список литературы

1. About Lignin// The International Lignin Institute. URL: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php> (дата обращения – 21.11.16)

2. Абушенко А.В. Лигнин. Что такое лигнин, происхождение, получение, свойства и применения лигнина// Сетевая Академия Мебели. 2008. URL: http://c-a-m.narod.ru/material/lignin_definition.html (дата обращения – 21.11.16)
3. Alexya, P., Ko si 'kova ', B., Podstra 'nska, G., 2000. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. Polymer 41, 4901.
4. Acha, B.A., Marcovich, N.E., Reboredo, M.M., 2009. Lignin in jute fabric polypropylene composites. Journal of Applied Polymer Science 113(3), 1480.
5. Alexy, P., Kosikova, B., Crkonova, G., Gregorova, A., Martis, P., 2004. Modification of lignine polyethylene blends with high lignin content using ethylene-vinylacetate copolymer as modifier. Journal of Applied Polymer Science 94, 1855.
6. O. Faruk Lignin in polymer composites/ Faruk O., Sain. M. – Wal-tham: Elsevier, 2016. – 252 P
7. Ахнназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии М.: Высш. Шк., 1985. – 327 с.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИВКИ КАРДАНОЛА К ПОЛИЭТИЛЕНУ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Кулаженко Юлия Маратовна,
студент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, E-mail: kulazhenkoyuliya@mail.ru

Шкуро Алексей Евгеньевич,
канд. техн. наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, E-mail: zj@weburg.me

Кривоногов Павел Сергеевич,
аспирант, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет»,
г. Екатеринбург, E-mail: aich.kps82@gmail.com

Ключевые слова: карданол, полиэтилен, прививка, механохимическая активация, показатель текучести расплава.

Аннотация. Методом механохимической активации были получены образцы полиэтилена низкого давления привитого карданолом с различным содержанием карданола. Определен показатель течения расплава полученных образцов. Установлены закономерности влияния содержания карданола и инициатора в оставшейся реакционной смеси на текучесть полученного сополимера.

RESEARCH OF CARDANOL GRAFTING TO HIGH DENSITY POLYETHYLENE BY MECHANOCHEMICAL ACTIVATION

Kulazhenko Yuliya Maratovna,
student, Ural State Forest Engineering University,
Yekaterinburg, E-mail: kulazhenkoyuliya@mail.ru

Shkuro Aleksey Evgenievich,
Ph.D. of Engineering Sciences, Ural State Forest Engineering University,
Yekaterinburg, E-mail: zj@weburg.me